

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-096131

(43)Date of publication of application : 06.04.1990

(51)Int.Cl.

G03C 1/498
C09B 67/02
G11B 7/24

(21)Application number : 63-222501

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 07.09.1988

(72)Inventor : OGAWA SHUICHIRO
HAYASHI YOSHIO

(30)Priority

Priority number : 63153551 Priority date : 23.06.1988 Priority country : JP

(54) DYE AGGREGATE-CONTAINING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To allow high-speed recording by forming the compsn. in such a manner that the dye contained in a hydrophobic binder dispersed with inorg. fine crystals forms dye J aggregate on the surface of the inorg. fine crystals.

CONSTITUTION: The dye is added into the hydrophobic binder dispersed with the inorg. fine crystals and this compsn. is applied and dried to develop the absorption peak of the dye J aggregate on the surface of the inorg. fine crystal. The inorg. fine crystals are exemplified by silver halide, zinc oxide, etc., and the hydrophobic binder is exemplified by polyvinyl butyral, etc. The amt. of the binder to be used is about 10:1 to 1:10 by the weight of the inorg. fine crystals. The dye is preferably a cyanine dye and the amt. of the dye to be used is preferably about 0.00001 to about 0.01mol per 1mol inorg. fine crystal. The dye J aggregate refers to the dye aggregate which develops the sharp and strong absorption in the wavelength region longer than the intrinsic absorption region possessed by the dye dissolved in a dilute methanol soln., etc. The high speed and high density recording is thereby enabled.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-96131

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月6日

G 03 C 1/498
C 09 B 67/02
G 11 B 7/24

5 0 3

A
A

8910-2H
7433-4H
8120-5D

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全20頁)

⑮ 発明の名称 染料凝集体含有組成物

⑯ 特 願 昭63-222501

⑰ 出 願 昭63(1988)9月7日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)6月23日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-153551

㉑ 発 明 者 小 川 周 一 郎 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
㉒ 発 明 者 林 善 夫 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
㉓ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
㉔ 代 理 人 弁理士 清水 猛 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

染料凝集体含有組成物

2. 特許請求の範囲

(1). 無機微結晶が分散されている疎水性バインダー中に染料を含み、該染料が無機微結晶表面上に染料J凝集体を形成する染料凝集体含有組成物。

(2). 熱現像型乾式銀塩組成物において、疎水性バインダー中に分散されているハロゲン化銀微結晶表面に、シアニン系分光増感染料が染料J凝集体として形成している染料凝集体含有熱現像型乾式銀塩組成物。

(3). 非水系の有機溶媒中に分散或いは溶解せしめた熱現像型乾式銀塩組成物に、添加するだけで染料J凝集体を形成せしめるシアニン系分光増感染料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ある特定の波長、特にJ吸収帯に鋭い吸収ピークを持つ染料凝集体含有組成物に関する

ものであり、レーザー記録材料等に用いることができるものである。

(従来の技術)

最近、レーザーの性能向上がめざましく、また、レーザー光信号に応じて変調する光変調素子の開発やその他の光学周辺機器の開発が大きく進み、レーザーを用いた記録方式の市場が一段と広がってきている。

記録光源に使われるレーザー光は単色性に優れ、指向性がよく、エネルギー密度が高いなどの特徴を持っている。そのために光学系が簡単になり、様々な光学素子の利用がしやすくなる。また、ビームの集束性が良いために高密度エネルギーの微細光点が得られることから、高速記録が実現でき、低感度記録材料が使えることが考えられる。

レーザー記録には、大きく分けてヒートモード記録と光モード記録とがある。一般に、光モード記録のほうが少ないエネルギーで記録することが出来る。そこで、レーザーが単色性という性質を

もつために、光モード記録の際に重要なことは、記録材料がその波長に対して大きい吸収係数を持つことである。もしこのような材料ができるならば、より一層の高速記録が実現できる。

このような状況のため、最近、ある特定の波長に強い吸収ピークをもつ染料J凝集体構造が注目され、湿式銀塩分野をはじめ、LB膜などの分野でも研究が盛んである。この染料J凝集体構造は、通常ハロゲン化銀、酸化チタン、酸化亜鉛などの無機微結晶表面に吸着した染料が凝集したもので、染料の固有の吸収よりもずっと長波長の領域で強い吸収ピークを持つものである。ここで注目したいことは、このような染料J凝集体構造は、有機溶媒系において、ほとんど観察されていない。

水系であるハロゲン化銀を含有する湿式銀塩材料では、染料J凝集体構造を持つ組成物は多く提案されており、研究がなされている。湿式銀塩材料と違い、有機溶媒系である熱現像型乾式銀塩材料では、染料J凝集体構造を持つ組成物は見つからない。

- 3 -

で、煩雑な液処理をする必要がなく、メンテナンスフリーを実現でき、装置の小型化などにも貢献できるという工業的利点を持つ。これらのことから熱現像型乾式銀塩材料においても、染料J凝集体を作成することは工業的に重要であると考えた。

(課題を解決するための手段)

そのため、水系で起っている染料J凝集体について調べあげ、その無機微結晶の表面構造の解析および染料J凝集体構造の解析を行った。その中から、特に凝集しやすく、かつ有機溶媒系でも他に比べて無機微結晶に対する吸着係数の大きい染料を選び出して実験したが、うまく行かなかった。

そこで、新しい添加剤の探索、新しいプロセスの導入など幅広い視野から検討を行ってきた。然しながら、このような新しい添加剤の探索、新しいプロセスの導入などによっても、染料J凝集体の発現は起こらなかった。

さらに、再度有機溶媒の種類、量等および疎水性バインダーの種類、量および使用する染料の種類、量および無機微結晶の種類、量等を検討した結

染料J凝集体構造についての文献は多く知られているが例を挙げるなら、日本写真学会編「写真工学の基礎(銀塩写真編)」第170～189頁(コロナ社発行)などがある。

(発明が解決しようとする課題)

通常水のような極性の高い溶媒においては、染料は無機微結晶表面に吸着し易いが、有機溶媒系では吸着しにくいことが知られている(日本写真学会誌 33 巻4号昭和46年発行第24頁参照)。このような性質をもつために、有機溶媒系の疎水性バインダー等を用いた系では、染料J凝集体を作るのは困難である。

もし、水系ではなくて、有機溶媒系の疎水性バインダー等を用いた系で、染料J凝集体を作ることが出来れば、工業的にも簡単に塗布・乾燥するだけで、ある特定の波長に強い吸収ピークをもつ感度の高い記録材料を提供できるのではないかと考えた。

また、有機溶媒を使用する熱現像型乾式銀塩材料は湿式銀塩材料に比べ、液を全く使用しないの

- 4 -

果、ついに、水系ではなくて、有機溶媒系の疎水性バインダー等を用いた系で、染料J凝集体を作成することに成功した。

特に、熱現像型乾式銀塩組成物においては、様々な実験の結果、染料としてはシアニン系分光増感染料が、特に強い染料J凝集体を作ることが分かった。

すなわち、本発明は、無機微結晶が分散されている疎水性バインダー中に染料を添加し、この組成物を塗布・乾燥するだけで、無機微結晶表面上に染料J凝集体の吸収ピークを発現せしめる染料凝集体含有組成物を提供するものである。また、熱現像型乾式銀塩組成物において、疎水性バインダー中に分散されているハロゲン化銀微結晶表面に、シアニン系分光増感染料が染料J凝集体として形成している染料凝集体含有熱現像型乾式銀塩組成物、および非水系の有機溶媒中に、分散あるいは溶解せしめた熱現像型乾式銀塩組成物に、添加するだけで染料J凝集体を形成せしめるシアニン系分光増感染料を提供するものである。

- 5 -

- 6 -

本発明に用いられる無機微結晶としては、ハロゲン化銀、酸化亜鉛、酸化チタン、硫化カドミウム、酸化銅、セレン、セレン-テルル、硫化水銀、窒化銀、硫化鉛、石英、雲母等多くあり、また結晶とはいえないがガラス等も挙げることができる。無機微結晶の大きさは、約 $10\mu\text{m}$ 以下であり、その結晶構造の限定は特にならない。

疎水性バインダーとしては、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、セルロースアセテート、セルロースブチレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等を挙げることができる。これらのバインダーは2種以上混合して使用することもできる。これらのバインダーの使用量は無機微結晶に対して重量比で約10対1～約1対10、好ましくは約4対1～約1対4である。

染料としては、シアニン、メロシアニン、スクアリウム、スチリルキノリン、ロダシアニン系染料等の中から挙げることができる。好ましくは、

シアニン系染料である。その使用量は、無機微結晶1モルに対して、約0.00001～約0.01モルの範囲が好ましい。

染料J凝集体とは、希薄なメタノール溶液などに溶解した染料のもつ固有吸収(単分子染料の吸収)領域よりも長波長領域に割とシャープで強い吸収を発現せしめる染料凝集体である。通常その吸収スペクトルをとり固有吸収の長波長側に吸収ピークが発現しているかどうかで染料J凝集体が生成しているかを調べる方法がとられている。また、写真感光材の場合等では、直接分光写真機などで分光スペクトルをとり、その写真をみて同様に判定することができる。

染料凝集体含有組成物の塗布は、刷毛塗り等の手作業により行ってもよいが、リバースロールコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、ドクターコーター、バーコーター、両面コーター等の連続コーターを用いて行うことが、作業能率の点で好ましい。

乾燥処理は、通常気体を送風して強制的に行わ

- 7 -

れるが、自然乾燥でもよい。この際、送風気体としては、通常空気が用いられるが、窒素ガス、炭酸ガス、酸素ガス、水素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどの、染料凝集体含有組成物に対し不活性なガスであってもよい。

熱現像型乾式銀塩組成物とは、(1)有機銀塩酸化剤(2)疎水性バインダー(3)還元剤(4)ハロゲン化銀もしくはハロゲン化銀形成成分を必須成分とし、調色剤、熱かぶり防止剤、増感剤、分光増感染料等を任意成分とするものである。ここでいう熱現像型乾式銀塩組成物としては、通常、感光性、または非感光性のどちらでもよい。

但し、通常、非感光性熱現像型乾式銀塩組成物の場合には、前記必須成分の他に、光反応性有機ハロゲン酸化剤を必須成分とする。熱現像型乾式銀塩組成物の代表的なものとしては、特公昭43-4924号公報、特開昭48-97523号公報、特公昭52-17415号公報、特公昭53-2687号公報、特公昭59-2895号公報等に記載されているものを挙げることができる。

- 9 -

- 8 -

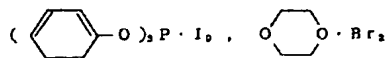
有機銀塩酸化剤としては、長鎖脂肪酸の銀塩、例えば、ステアリン酸の銀塩、ペヘン酸の銀塩などが特に有用である。しかし、他の非感光性銀塩、例えば、サッカリン酸銀、ベンズトリアゾール銀等も使用することができる。

疎水性バインダーとしては、前記のもの等を用いる。量としては、有機銀塩酸化剤に対して重量比で約10対1～約1対10である。

還元剤としては、水酸基の結合する炭素に隣接する炭素に立体的にかさ高い基が結合し、水酸基を立体的に障害している障害フェノール類である、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,4,4'-トリメチルベンチルビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-メタン、2,5-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシフェノール等を挙げることができる。またハイドロキノン、2,5-ジメチルヒドロキノン、クロロヒドロキノン、*p*-アミノフェノール、メチルヒドロナフタレン、

- 10 -

フェニドン、没食子酸メチル等の銀塩還元剤や、*p*-フェニルデノール、ビスフェノールA、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、*p*-メトキシフェノールも使用することができる。還元剤の量としては、還元剤の種類等により変動するが、一般的には、有機銀塩酸化剤1モルに対し約0.01モル～約10モル、好ましくは約0.1モル～約3モルである。ハロゲン化銀もしくはハロゲン化銀形成成分としては、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀等のハロゲン化銀；塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素のハロゲン化水素；塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化亜鉛、塩化コバルト、塩化鉛、塩化水銀、塩化ニッケル、塩化カドミウム、塩化マンガン、塩化マグネシウム等の金属塩化物；またこの金属塩化物に対応した金属臭化物、金属ヨウ化物；ヨウ素、臭素、ヨウ化臭素などのハロゲン分子；および



- 11 -

ファイトのジハライド（ジブロミド、ジアリオイド）等がある。量は有機銀塩酸化剤1モルに対して0.01モル～0.5モルが好ましい。

光反応性有機ハロゲン酸化剤としては、光照射でハロゲン遊離基を発生することが出来るハロゲン化合物である。

好ましく使用できるものとしては、1,1,1',1'-テトラブロモ-*o*-キシレン、1,1,1',1'-テトラブロモ-*m*-キシレン、1,1,1'-トリブロモ-*p*-プロモトルエン、1,1,1'-トリブロモ-2,2-ジフェニルメタン、2,2,2'-トリブロモエタノール、メソ-1,2,3,4-テトラブロモブタン等を挙げることができる。この光反応性有機ハロゲン酸化剤の使用量は有機銀塩酸化剤1モルに対し、約0.001モル～約4モルが適量である。

任意成分の例を挙げるならば、調色剤としては、フタラジノンまたはその誘導体、乾式イミド類、ウラシル類、オキサジオン類等が；熱かぶり防止剤としては、酢酸水銀、ハロゲン化水銀などの水銀イオン、酢酸亜鉛、酢酸カルシウム、ロジン、

等のハロゲン分子の有機錯体；*N*-プロモサクシニイミド、*N*-プロモアセタミド、*N*-プロモフタラジノン、*N*-プロモフタリミド、*N*, *N*-ジプロモベンゼンスルホンアミド等の有機*N*-ハロゲミド； α -プロモジフェニルメタン、 α -プロモジ（*p*-ニトロフェニル）メタン、 α -プロモジ（*p*-メトキシフェニル）メタン、 α -プロモジ（*p*-プロモフェニル）メタン、 α -プロモジ（*p*-メチルフェニル）メタン等のジアリルハロメタン；ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド等のオニウムハライド；トリフェニルフォスフィンジブロミド、ビス（*p*-アニル）テルルジブロミド、ジフェニルゲルマニウムジブロミド、トリフェニルゲルマニウムブロマイド、トリフェニルチンブロマイド、ジフェニルセレンジブロミド等の周期率表IV族、V族またはVI族の元素の有機ハライド化合物；さらにトリフェニルフォス

- 12 -

フタル酸等が；増感剤としては、有機アミド類など例えば、ホルムアミド、*N,N'*-ジメチルホルムアミド、テトラメチル尿素、*N*-メチル-2-ピロリドン、ニコチンアミド、ブチロラクトン、1-ピニル-2-ピロリドン等がある。

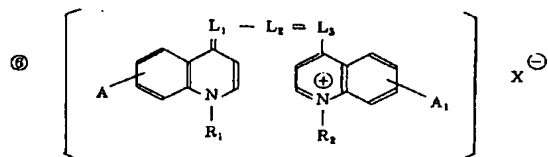
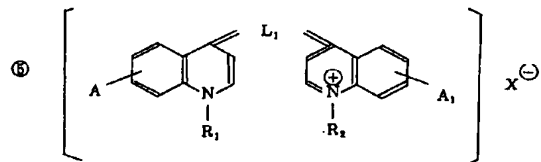
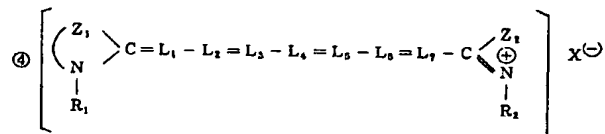
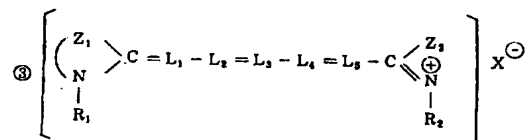
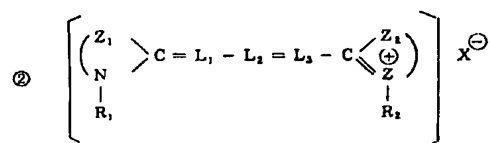
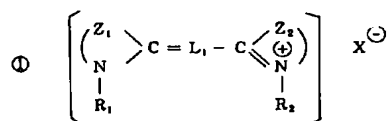
非水系の有機溶媒とは、溶媒に対する水の溶解度が20℃において25重量％以下の有機溶媒を少なくとも一つは含有している有機溶媒である。溶媒に対する水の溶解度が20℃において25重量％以下の有機溶媒とは、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルエーテル、エチル-*n*-ブチルエーテル、辛酸エチル、酢酸エチル、酢酸メチル、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、トルエン、ヘキサンエチルベンゼン、クロロホルム、等を挙げることが出来る。従って、本願でいう非水系有機溶媒とは、前記有機溶媒を少なくとも一つは含有している有機溶媒であり、例えば、トルエン、メチルエチルケトン、エタノールの混合物でもよい。

- 13 -

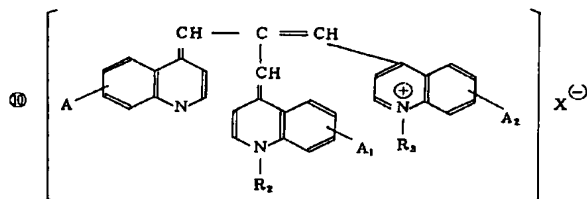
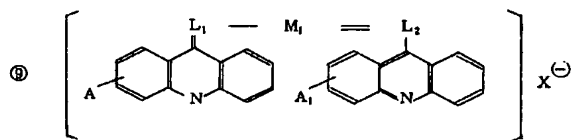
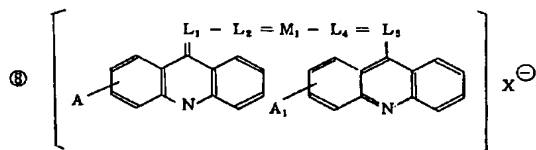
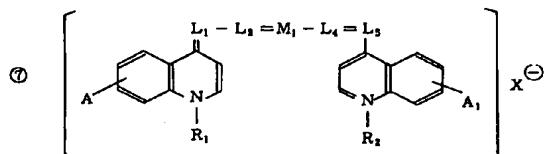
- 14 -

ハロゲン化銀微結晶としては、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀であり、前記3種のハロゲン化銀を1種、2種あるいは3種含んだものでもよい。またこれらの混晶であってもよい。ハロゲン化銀微結晶表面は、(111)、(100)、(110)などの低指数表面であっても、また高指数表面であってもよい。従って、多結晶表面でもよい。

シアニン系分光増感染料としては、次のものを挙げるができる。



- 15 -



- 17 -

- 16 -

(但し、上記の式中で、 R_1 、 R_2 および R_3 の各基は、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基、またはシクロアルキル基を表し；

Z_1 及び Z_2 の各基は、5-又は6-員複素環を完結させるのに必要な原子を表し；

L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、 L_6 、 L_7 および M_1 の各基は、メチン基、置換メチン基（なお、各メチン基は相互に連結して、5員環もしくは6員環を形成してもよい。）を表し；

A 、 A_1 、及び A_2 の各基は、炭素数1~4のアルキル基、置換アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基、ヒドロキシル基、炭素数1~4のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基、アルキルスルファモイル基、アルキルカルバイモイル基、アシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、アルキルアミノ基、またはニトロ

- 18 -

基を表し；

X^\ominus は陰イオンを表すが、 R_1 および/または R_2 基自体が陰イオンを含有するときは、 X^\ominus は存在しないものとする。）

この中で特に有効に用いられる R_1 、 R_2 、 R_3 、及び A_1 、 A_2 の置換基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチルなどのアルキル基や；カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシプロピル、カルボキシブチルなどのカルボキシアルキル基や；スルホエチル、スルホプロピル、スルホブチルなどのスルホアルキル基や；スルフェートプロピル、スルフェートブチルなどのスルフェートアルキル基や；ヒドロキシアルキル基や；さらには N -(メチルスルホニル)-カルバミル-メチル基、 γ -(アセチル-スルファミル)-プロピル基、 δ -(アセチル-スルファミル)-ブチル基などの N -置換アルキル基；アリル基；ベンジル基の如きアラルキル基；カルボキシベンジル、スルホベンジルの如き置換アラルキル基；フェニル基の

如きアリール基；カルボキシフェニル、スルホフェニルの如き置換アリール基；シクロヘキシル基の如きシクロアルキル基のほか；さらに A_1 、 A_2 及び A_3 の置換基として、クロル、ブロム、ヨードの如きハロゲン原子；ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基の如きアルコキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニルの如きアルコキシカルボニル基；メチルカルバモイル、エチルカルバモイルの如きアルキルカルバモイル基；シアノ基、ニトロ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノの如きアルキルアミノ基を挙げることができる。

Z_1 及び Z_2 （同種又は異種）は、いずれも複素環中に 5 又は 6 個の原子を含む複素環核を完成するのに必要な非金属原子を表し、特公昭51-41061号公報や特開昭58-145936号公報に記載の複素環系列の中から任意に選択することが可能である。

その代表的な骨格としては、例えば、チアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、

- 19 -

4,5-ジメチルチアゾール、の如きチアゾール系列の核や；ベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、5,6-ジメチルベンゾチアゾール、5,6-ジメトキシベンゾチアゾールの如きベンゾチアゾール系列の核や；ナフト〔1,2-d〕チアゾール、ナフト〔2,3-d〕チアゾール、5-メトキシナフト〔1,2-d〕チアゾールの如きナフトチアゾール系列の核や；7-メトキシチオナフテン〔7,6-d〕チアゾールの如きチオナフテン〔7,6-d〕チアゾール系列の核や；4-メチルオキサゾール、4,5-ジメチルオキサゾールなどのオキサゾール系列の核や；ベンズオキサゾール、5-クロロベンズオキサゾール、5-メチルベンズオキサゾール、5,6-ジメチルベンズオキサゾール、5-メトキシベンズオキサゾール、5-ヒドロキシベンズオキサゾールなどのベンズオキサゾール系列の核や；ナフト〔1,2-d〕オキサゾールなどのナフトオキサゾール系列の核や；4-メチルセレナゾールなどのセレナゾール系列の核；ベンゾセレナゾール、5-メチルベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール

などのベンゾセレナゾール系列の核；ナフト〔2,1-d〕セレナゾールの如きナフトセレナゾール系列の核；チアゾリン、4-メチルチアゾリン、4,4'-ビス-ヒドロキシメチルチアゾリンの如きチアゾリン系列の核や；オキサゾリン系列の核や；セレナゾリン系列の核や；キノリン、6-メチルキノリン、6-エトキシキノリンの如き2-キノリン系列の核や；6-メトキシキノリン、7-メチルキノリンの如き4-キノリン系列の核；1-イソキノリン系列や3-イソキノリン系列の核や；3,3-ジメチルインドレニン、3,3-ジメチル-5-クロロインドレニン、3,3,5-トリメチルイソインドレニンの如き3,3-ジアルキルインドレニン系列の核や；ビリジン、5-メチルビリジンの如きビリジン系列の核や；1-エチル-5,6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-ヒドロキシエチル-5,6-ジクロロベンゾイミダゾール、1-エチル-5-クロロベンゾイミダゾール、1-エチル-5-フルオロ-6-シアノベンゾイミダゾール、1-エチル-5-エチルスルホニルベンゾイミダゾール、1-エチル-5-メチルスルホニルベンゾイ

- 20 -

- 21 -

- 22 -

ミダゾール、1-エチル-5-トリフルオロメチルスルホニルベンズイミダゾール、1-エチル-5-トリフルオロメチルスルフィニルベンズイミダゾールの如きベンズイミダゾール系列の核を完成せしめる骨格群を挙げることができる。

X^{\ominus} は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン、プロピル硫酸イオンなどの陰イオンを表すが、 R_1 および(または) R_2 自体が陰イオン基、例えば $-SO_3^{\ominus}$ 、 $-OSO_3^{\ominus}$ 、 $-COO^{\ominus}$ 、 $SO_3^{\ominus}NH$ 、 $-SO_3^{\ominus}-N^{\ominus}-CO-$ 、 $-SO_3^{\ominus}-N^{\ominus}SO_3^{\ominus}-$ 等を含むときには X^{\ominus} は存在しない。

特に有効な X^{\ominus} は、 R_1 および(または) R_2 自体に陰イオン基を含むものであり、中でも、スルホエチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基の如きスルホアルキル基を R_1 及び(または) R_2 自体に有する染料が有効である。

L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、 L_6 、 L_7 、 M_1 の各基はメチン基、置換メチン基を表し、置

換基としてはアルキル基(好ましくは炭素数1~5の低級アルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基など、)や置換アルキル基(置換基としては、例えばフェニル基、ヒドロキシル基など)やアリール基やアルコキシル基のほか、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子が置換されていてもよい。

さらに上記 M_1 基は、複素環核を構成する置換体、たとえばキノリン系列やアクリジン系列の骨格を有する置換メチレン基であってもよい。

シアニン分光増感色素の製法としては、K. ベンカトラマン著「ザ・ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ(The Chemistry of Synthetic Dyes)」第1143~1186頁または、フランセス・エム・ハーマー著「ザ・シアニン・ダイズ・アンド・リレーテッド・カンパウンズ(The Cyanine Dyes and Related Compounds)」に記載されている一般によく知られた製法である。

シアニン分光増感染料のうち、好ましいものとしては次の3つの条件を満たしているものである。

- 2 3 -

①少なくとも1つの含窒素複素環核の窒素の位置にスルホプロピル基などの置換基をもつアニオン型のシアニン色素；

②メチン鎖のメソ位にアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アシルオキシ基、ハロゲンなど、最も好ましいものとしてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基などのアルキル基をもつシアニン色素；

③少なくとも1つの複素環核の少なくとも5の位置に置換基を導入したシアニン色素。

複素環核上の置換基としては、 NO_2 、Cl、CN、F等の電子吸引性基；アルキル、アルコキシ、アミノ、水酸基等の電子供与性基等があり、どちらの基であってもよい。また、4,5-ベンゾカルボシアニンや、5と6の両方の位置に置換基を持ったものでもよい。

①の条件は、分光増感能に大きく寄与していると考えられ、②、③の条件は、J凝集体を形成するのに必要な条件である。

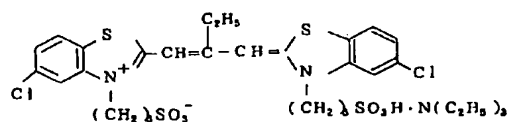
これらの条件を満たすシアニン染料はどのよう

- 2 4 -

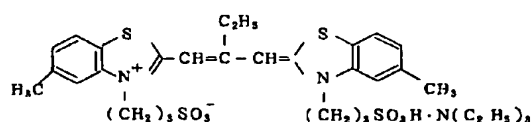
な無機結晶表面上でも著しい吸着を示し、また一旦吸着したら脱離しにくく、かつ、染料間の凝集力も強くJ凝集体を形成し易い。

好ましいものとしては、次の構造のものを挙げることができる。その使用量は有機銀塩酸化剤1モルに対し約0.0001~0.01モルの範囲が好ましい。

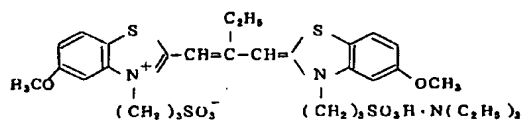
(1)



(2)



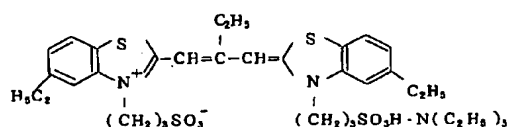
(3)



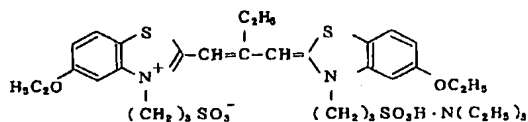
- 2 5 -

- 2 6 -

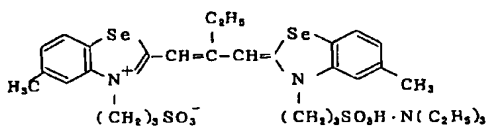
(4)



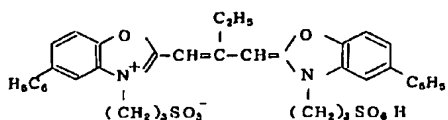
(5)



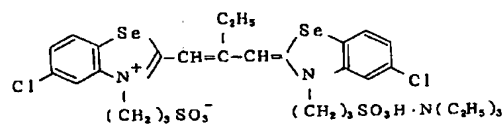
(6)



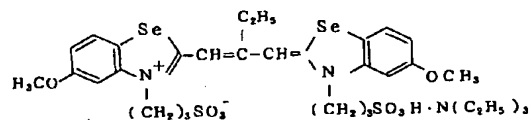
(7)



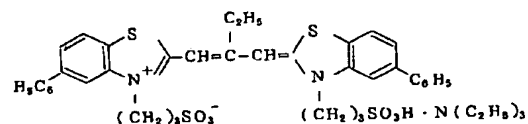
(8)



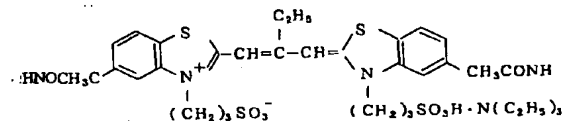
(9)



(10)



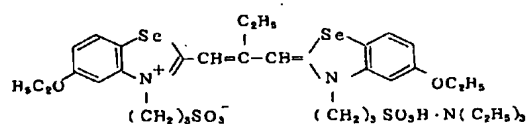
(11)



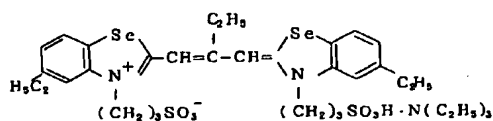
- 27 -

- 28 -

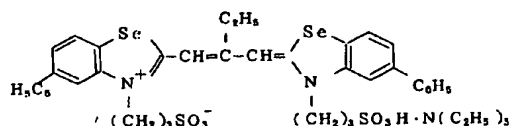
(12)



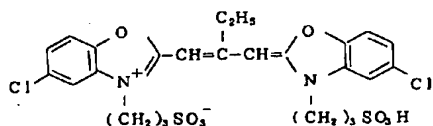
(13)



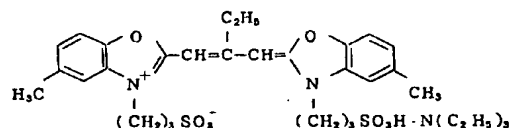
(14)



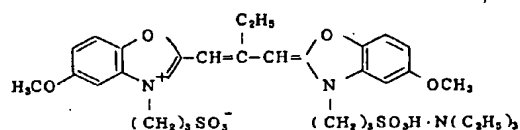
(15)



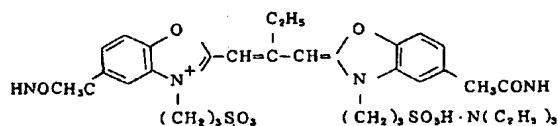
(16)



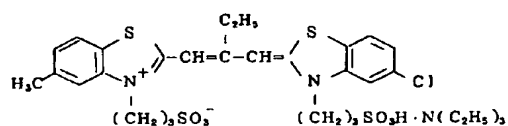
(17)



(18)



(19)

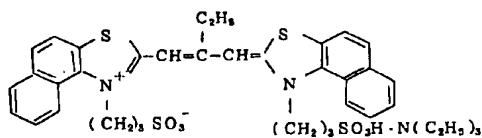


- 29 -

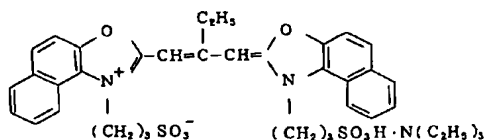
- 306 -

- 30 -

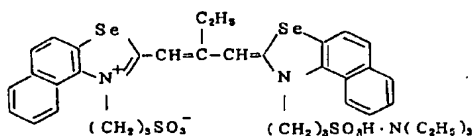
(20)



(21)

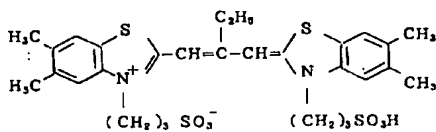


(22)

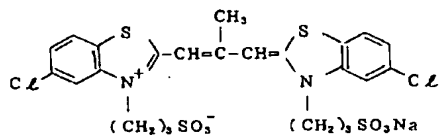


- 3 1 -

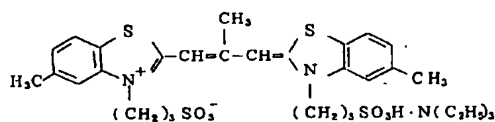
(26)



(27)

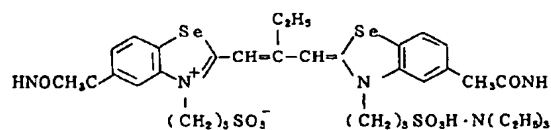


(28)

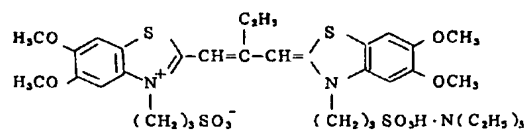


- 3 3 -

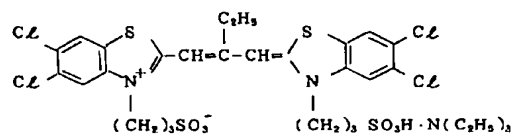
(23)



(24)

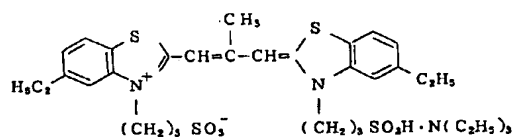


(25)

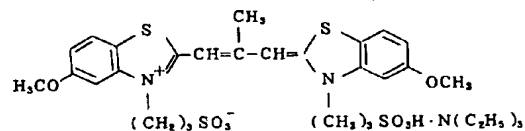


- 3 2 -

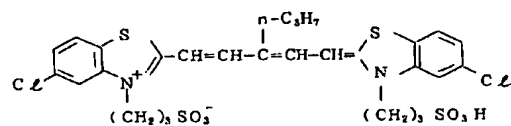
(29)



(30)

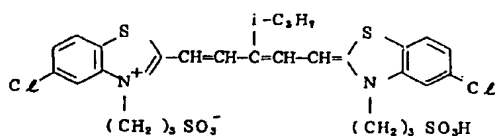


(31)

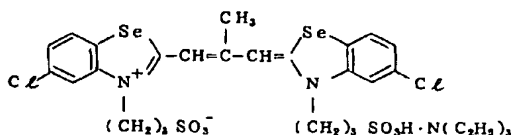


- 3 4 -

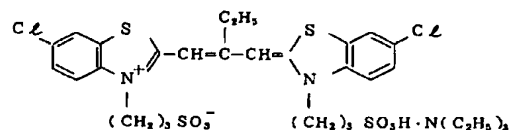
(32)



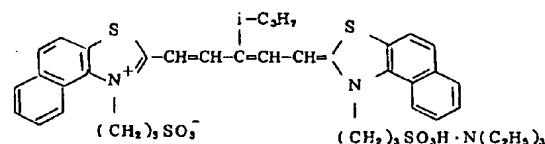
(33)



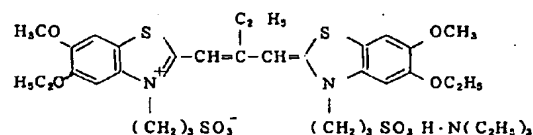
(34)



(35)



(36)



吸収スペクトルの測定は、カーリー 219紫外可視分光光度計（吸収スペクトル測定装置）を用いた。用いたランプは、タングステンハロゲンランプであり、スペクトルバンド幅は3nmで行った。

熱現像型乾式銀塩組成物における吸収スペクトル

- 3 5 -

ルは、ナルミ商会製回折格子分光写真機GR-1を用いて直接この感材に露光し、現像することにより画像として表示した。

熱現像型乾式銀塩組成物に対する現像方法は、熱現像であればいずれの型でもよく、熱板上での加熱またはシリコンオイル中での加熱などに代表される直接加熱、及び熱風による加熱に代表される間接加熱等が挙げられる。通常は110℃以上140℃以下で熱現像される。

以上のような組成からなる、ある特定の波長に強く鋭い吸収ピークを持つ染料凝集体含有組成物の発明によって、工業的にも有機溶剤を用いて塗布・乾燥という簡単な製造プロセスで、レーザー記録に適した記録材料を提供することが出来る。

以下の実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

実施例 1

酸化亜鉛15重量%とメチルエチルケトン：トルエン(2:1重量比)の混合溶液85重量%とを24時間

- 3 6 -

ボールミリングを行って、酸化亜鉛懸濁液を作成した。この懸濁液を用いて次に示す組成物を攪拌混合後、ポリエステルフィルム上に乾燥後の膜厚が約10μmになるようにブレードコーターで塗布を行い、続いて乾燥させた。

酸化亜鉛懸濁液 1.5g

15重量% ポリメチルメタアクリレート

のアセトン-メタノール中ポリマー溶液 1.0g

染料 0.8mg

乾燥条件として、温度22℃、湿度50%RHの条件下で自然乾燥した。また、塗布・乾燥後、透明性を良くするために上塗り層として7重量%塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体のアセトン中ポリマー溶液を乾燥時の厚みを約2μmとなるように塗布した。

その後、前記吸収スペクトル測定装置を用いて、吸収スペクトルの測定を行った。この測定は染料の吸収スペクトルを明瞭に表すために、染料を含有しない前記組成物との違いで表している。

本実施例で用いた染料は次のものであり、それ

- 3 7 -

- 3 8 -

ら染料含有組成物の吸収帯は第1 - ①～⑫図に示されるものである。

① 3,3'-ビススルホプロビル-9- エチル-5,5'-ジクロロチアカルボシアニン

② 3,3'-ビススルホプロビル-9- エチル-5,5'-ジメチルチアカルボシアニン

③ 3,3'-ビススルホプロビル-9- エチル-5,5'-ジメトキシチアカルボシアニン

④ 3,3'-ビススルホプロビル-9- エチル-5,5'-ジクロロセリナカルボシアニン

⑤ 3,3'-ビススルホプロビル-9- エチル-5,5'-ジクロロチアカルボシアニン

⑥ 3,3'-ビススルホプロビル-9- エチルチアカルボシアニン

⑦ 3,3'-ビススルホプロビル-9- メチル-ジクロロチアカルボシアニン

⑧ 1,1'-ジエチル-2,2'-モノメチンキノシアニン

⑨ 1,1',3,3'-テトラエチル-5,5',6,6'-テトラクロロベンゾイミダゾールカルボシアニン

- 39 -

ル-2-ベンゾチアゾリデン)-2-エチリデン}ローダニン

⑩ 1,3-ビス(3,3-ジメチル-1-スルホプロビル-5-クロロベンゾインドリデン)シクロブテンジイリウムジオキサイド

⑪ 1,3-ビス(ジエチルアミノフェニル)シクロブテンジイリウムジオキサイド

実施例 3

実施例 1 と全く同様に、但し、酸化亜鉛の代わりに $10\mu\text{m}$ 以下の大きさに砕いた雲母を用いて実験を行った。用いた染料は次の通りであり、それらの染料含有組成物の吸収帯は第3-①～③図に示されるものである。

① 3,3'-ビススルホプロビル-9- エチル-5,5'-ジクロロチアカルボシアニン

② 3,3'-ビススルホプロビル-9- エチル-5,5'-ジメチルチアカルボシアニン

③ 1,1'-ジエチル-2,2'-モノメチンキノシアニン

以上、実施例 1 ～ 3 により、第1 ～ 3 図に示さ

- 41 -

⑫ 3-スルホプロビル-5- [(3-スルホプロビル-2-ベンゾチアゾリデン)-2-エチリデン]ローダニン

⑬ 1,3-ビス(3,3-ジメチル-1-スルホプロビル-5-クロロベンゾインドリデン)シクロブテンジイリウムジオキサイド

⑭ 1,3-ビス(ジエチルアミノフェニル)シクロブテンジイリウムジオキサイド

実施例 2

実施例 1 と全く同様に、酸化亜鉛の代わりに酸化チタンを用いて実験を行った。用いた染料は次のものであり、それら染料含有組成物の吸収帯は第2-①～⑥図に示されるものである。

① 3,3'-ビススルホプロビル-9- エチル-5,5'-ジクロロチアカルボシアニン

② 3,3'-ビススルホプロビル-9- エチル-5,5'-ジメチルチアカルボシアニン

③ 1,1'-ジエチル-2,2'-モノメチンキノシアニン

④ 3-スルホプロビル-5- [(3-スルホプロビ

- 40 -

れた特徴的な吸収帯からみて、無機微結晶が分散されている疎水性バインダー中に、染料を添加し、この組成物を塗布・乾燥するだけで、染料J凝集体の吸収ピークを発現せしめることが分かった。

比較例 1

実施例 1 と全く同様に実験を行った。但し、酸化亜鉛等の無機微結晶は導入しない。用いた染料は実施例 2 と同様であり、それらの染料含有組成物の吸収帯は第4-①～⑥図に示されるものである。

本比較例により、第4 図に示された吸収帯からみて、無機微結晶がないと染料J凝集体構造を発現しないことが分かる。

実施例 4

まず、下記の成分からなる熱現像型乾式銀塩組成物溶液を作成した。

ベヘン酸銀	20 g
ポリ酢酸ビニル	18 g
酢酸水銀	50mg
臭化銀	15mg
フタラジノン	5 g

- 42 -

2,2-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチル フェノール)	13 g
N-メチルピロリドン	10 g
メチルエチルケトン	200 g
トルエン	120 g
メタノール	45 g
シアニン系分光増感染料	2 mg

上記各成分の混合はすべて暗室中で行われた。作成後、約8時間攪拌し、その後、膜厚が約10 μ mになるように塗布、乾燥した。乾燥条件は約65℃で行った。24時間、22℃、45%RHで暗室中に保存した後、8重量%の酢酸セルロースのアセトン中ポリマー溶液を上塗り層として約2 μ mになるように塗布、乾燥した。

吸収スペクトルをとるために、前記の回折分光写真機を用いて作成した熱現像型乾式銀塩感材に露光し、熱現像した。熱現像は、120℃、6秒で熱板上で行った。

本実施例で用いた染料は次のものであり、それら染料含有組成物の吸収帯は第5-①～④図に示

されるものである。

- ①3,3'-ビススルホプロピル-9-エチル-5,5'-ジクロロチアカルボシアニン
- ②3,3'-ビススルホプロピル-9-エチル-5,5'-ジメチルチアカルボシアニン
- ③3,3'-ビススルホプロピル-9-エチル-5,5'-ジメトキシチアカルボシアニン
- ④3,3'-ビススルホプロピル-9-エチル-5,5'-ジクロロセリナカルボシアニン
- ⑤3,3'-ビススルホプロピル-9-エチル-5,5'-ジフェニルオキサカルボシアニン
- ⑥1,1'-ジエチル-2,2'-モノメチンキノシアニン
- ⑦1,1',3,3'-テトラエチル-5,5',6,6'-テトラクロロベンズイミダゾールカルボシアニン
- ⑧1,3-ビス(3,3-ジメチル-1-スルホプロピル-5-クロロベンゾインドリデン)シクロブテンジイリウムジオキサイド
- ⑨3-スルホプロピル-5-(3-スルホプロピル-2-ベンゾチアゾリデン)-2-エチリデン)ローダニン

- 4 3 -

実施例 5

まず下記の成分からなる通常非感光性の熱現像型乾式銀塩組成物溶液を作成した。

ペヘン酸銀	2 g
ポリビニルブチラール	1.8 g
酢酸水銀	4 mg
ヨウ化バリウム	1 mg
フタラジノン	0.5 g
1,1,1',1'-テトラブromo-o-キシレン	0.7 g
2,2-メチレンビス-(4-エチル- 6-tert-ブチルフェノール)	1.5 g
N-メチルピロリドン	1.2 g
メチルエチルケトン	25 g
トルエン	11 g
メタノール	4.1 g
シアニン系分光増感染料	0.3 mg

上記各成分の混合は、すべて暗室で行い、22℃のもとで約2時間十分に攪拌後、塗布液として22℃の状態のまま一定に保った。次に、この塗布液を、リバースロールコーターで約100 μ mの厚

- 4 5 -

- 4 4 -

みを有するポリエチレンテレフタレートフィルム上に、乾燥後の膜厚が約10 μ mになるように塗布を行い、続いて乾燥させた。

次に、下記成分比からなる上塗り層を乾燥後の膜厚が約7 μ mになるように均一に塗布し、乾燥させ巻き取るロールフィルムを用いた。

フタラジノン	1.0 g
2,2'-メチレンビス-(4-メチン-6- tert-ブチルフェノール)	3.8 g
ポリメチルメタクリレート	5.1 g
メチルエチルケトン	65 g

この感材は通常非感光性乾式銀塩感材なので、感光性を付与するために露光に先立ち加熱する必要がある。暗室で95℃のホットプレート上で3秒加熱した後、実施例2と同様に、回折分光写真機で露光した。次に、125℃のホットプレート上で4秒間熱現像した。

本実施例で用いた染料は次のものであり、それら染料含有組成物の吸収帯は第6-①～⑫図に示されるものである。

- 4 6 -

① 3,3'-ビススルホプロビル-9-エチル-5,5'-ジクロロチアカルボシアニン

② 3,3'-ビススルホプロビル-9-エチル-5,5'-ジメチルセレナカルボシアニン

③ 3,3'-ビススルホプロビル-9-エチル-5,5'-ジメトキシセレナカルボシアニン

④ 3,3'-ビススルホプロビル-9-エチル-5,5'-ジクロロセレナカルボシアニン

⑤ 3,3'-ビススルホプロビル-9-エチル-5,5'-ジフェニルオキサカルボシアニン

⑥ 1,1'-ジエチル-2,2'-モノメチンキノシアニン

⑦ 1,1',3,3'-テトラエチル-5,5',6,6'-テトラクロロベンズイミダゾールカルボシアニン

⑧ 1,3-ビス(3,3'-ジメチル-1-スルホプロビル-5-クロロベンゾインドリデン)シクロブテンジイリウムジオキサイド

⑨ 3-スルホプロビル-5-[(3-スルホプロビル-2-ベンゾチアゾリデン)-2-エチリデン]ローダニン

⑩ 3,3'-ビススルホプロビル-9-エチル-4,5-ジベンゾチアカルボシアニン

⑪ 3,3'-ビススルホプロビル-9-エチル-5,5',6,6'-テトラクロロチアカルボシアニン

⑫ 3,3'-ビススルホプロビル-10-i-プロビル-5,5'-ジクロロチアカルボシアニン

実施例4.5により、第5.6図に示された特徴的な吸収帯からみて熱現像型乾式銀塩組成物において、シアニン染料が染料J凝集体を形成していることが判った。

(発明の効果)

有機溶媒系の疎水性バインダーを用いた系でハロゲン化銀に代表される記録に使われる無機結晶表面に、染料J凝集体を塗布・乾燥という工業的にも簡便な製造方法で作ることが出来ることは、工業的意味は大きい。また、最近広く使用されているレーザーを用いた高速高密度記録の高密度記録材料として提供することが出来る。

4. 図面の簡単な説明

第1～3、5～6図は本発明の実施例に従う染

- 47 -

料(凝集体)含有組成物の吸収スペクトル測定結果を図示したものである。

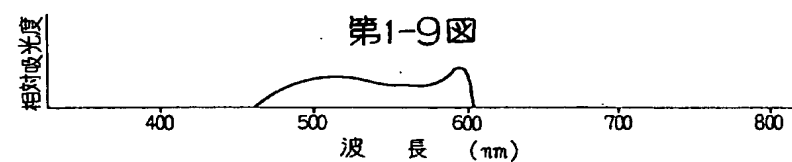
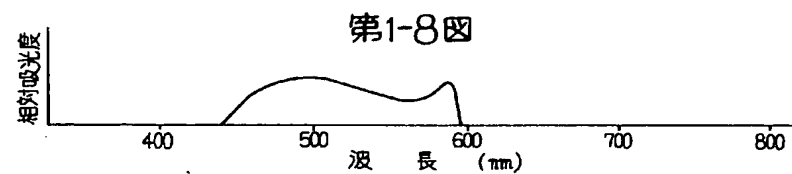
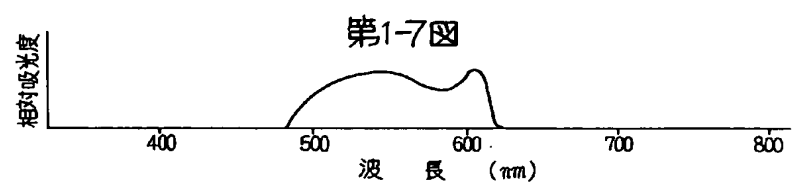
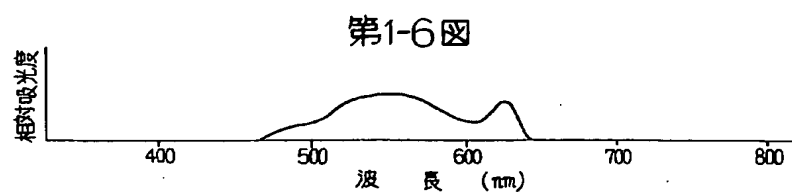
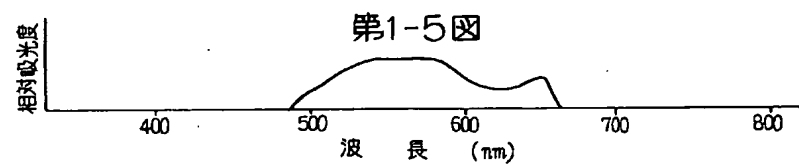
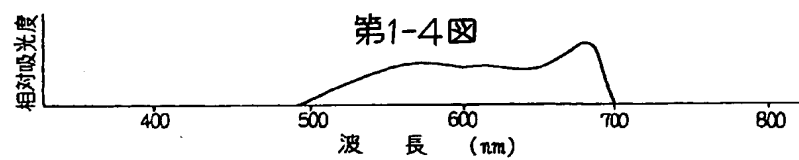
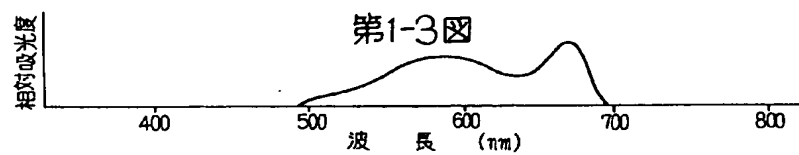
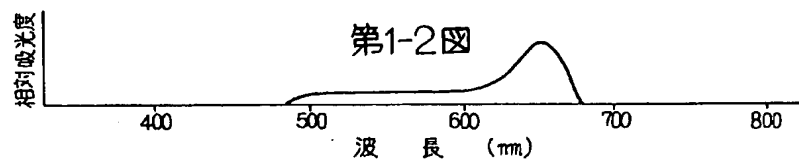
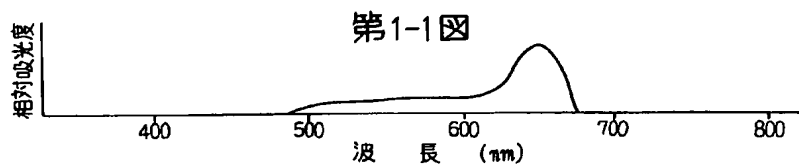
第4図は無機微結晶を導入していない比較例1に従う染料含有組成物の吸収スペクトル測定結果を図示したものである。

弁理士 清水

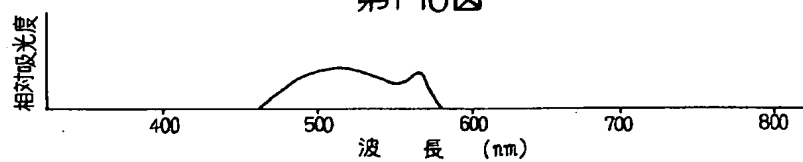


(ほか1名)

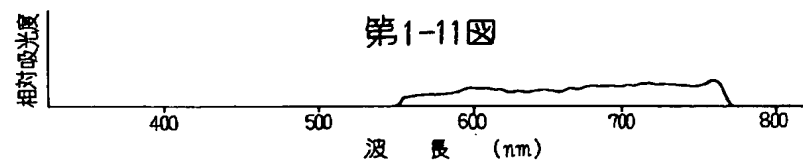
- 48 -



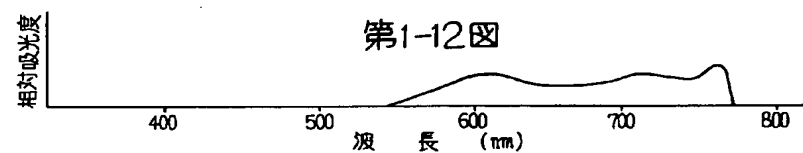
第1-10図



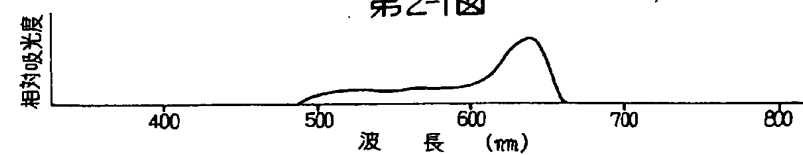
第1-11図



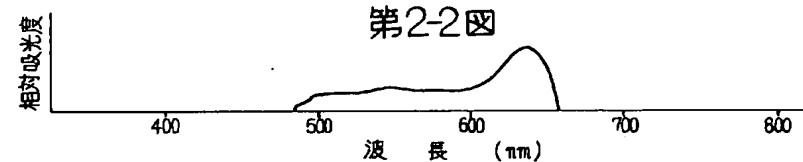
第1-12図



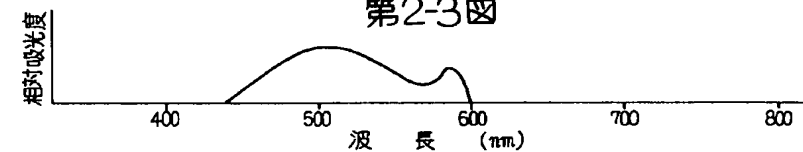
第2-1図



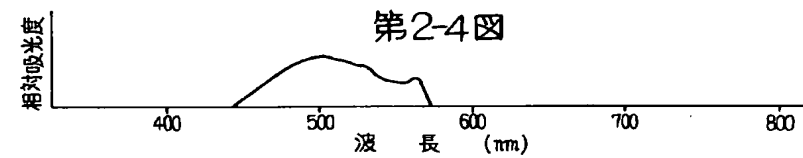
第2-2図



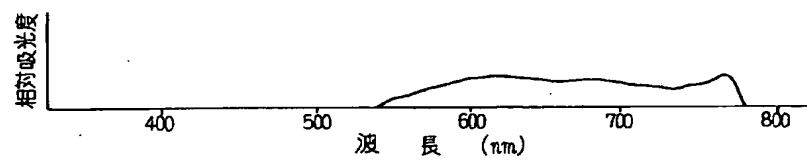
第2-3図



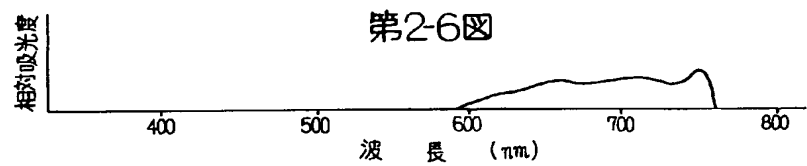
第2-4図



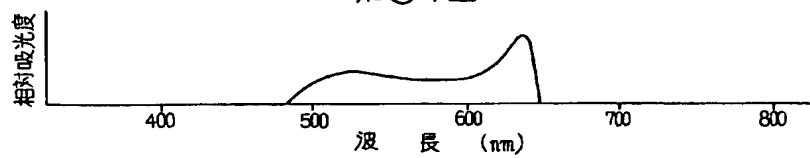
第2-5図



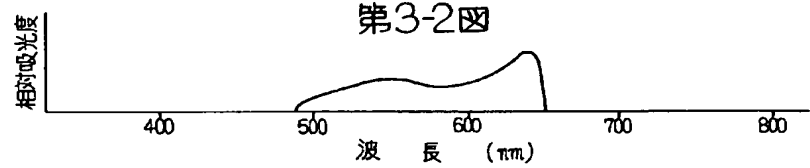
第2-6図



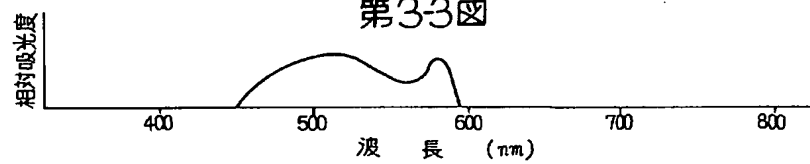
第3-1図



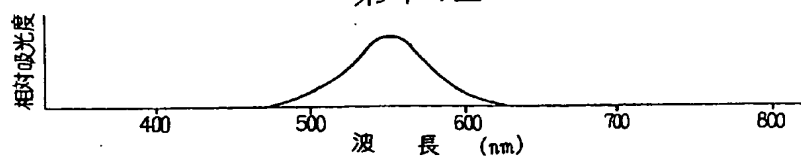
第3-2図



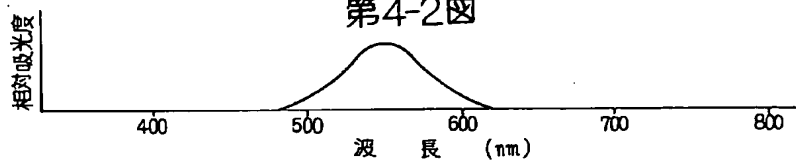
第3-3図



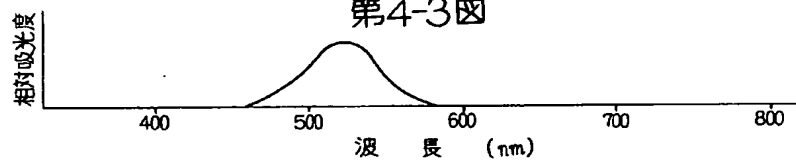
第4-1図



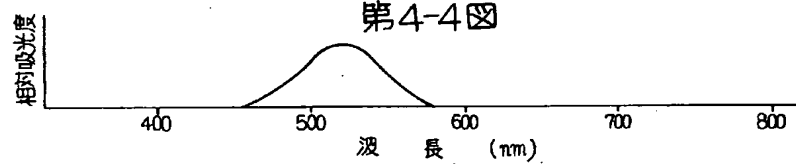
第4-2図



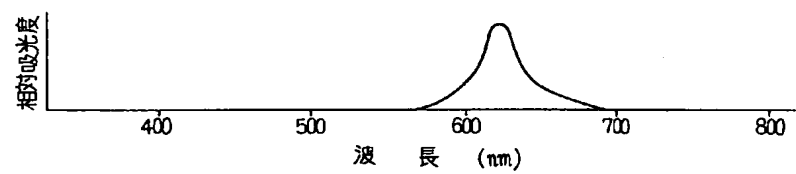
第4-3図



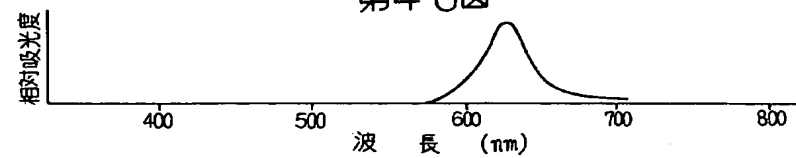
第4-4図



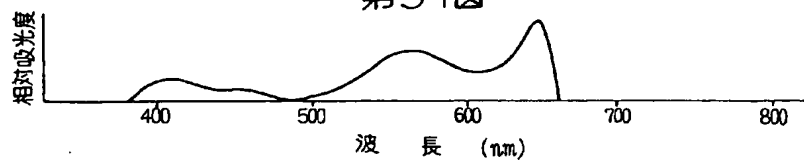
第4-5図



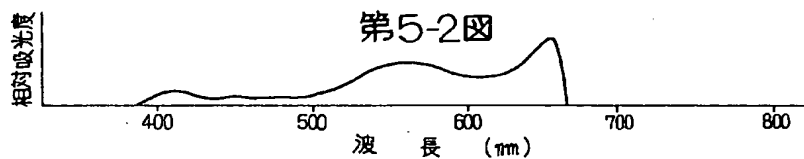
第4-6図



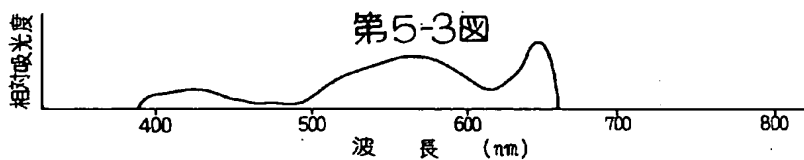
第5-1図



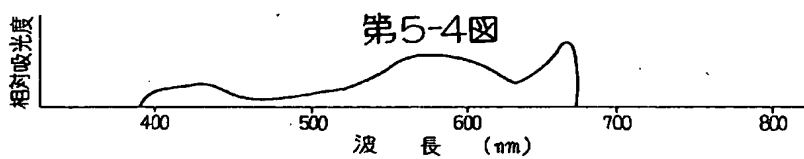
第5-2図



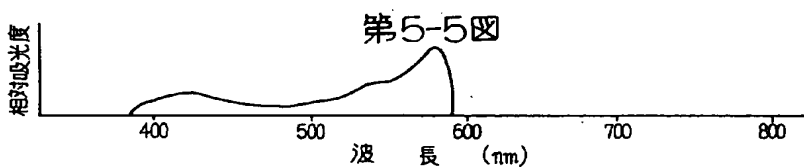
第5-3図



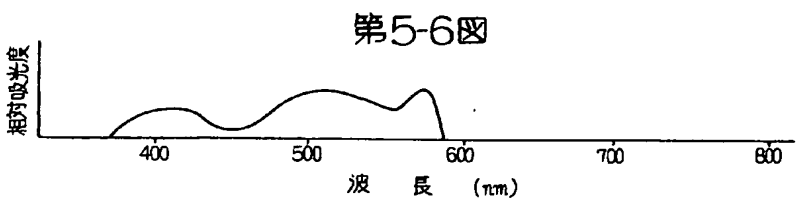
第5-4図



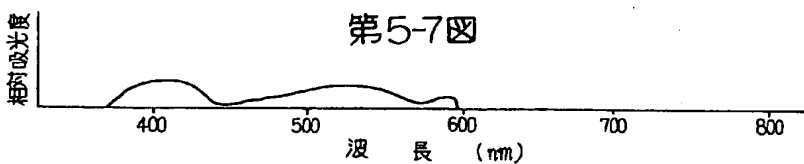
第5-5図



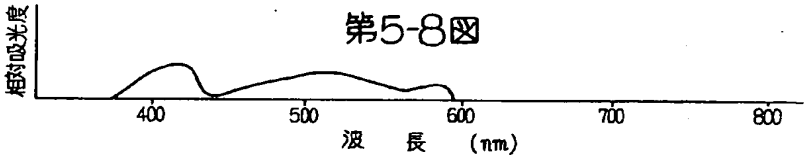
第5-6図



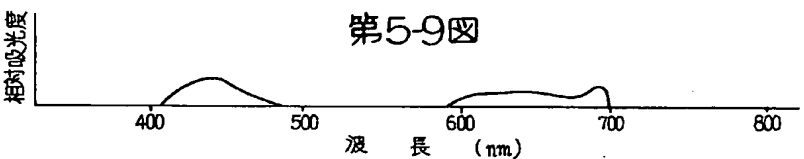
第5-7図



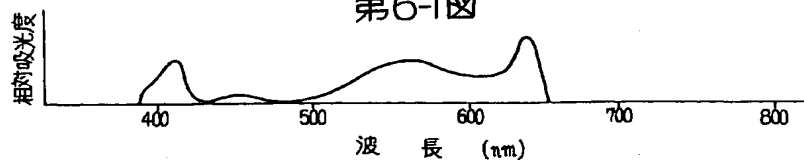
第5-8図



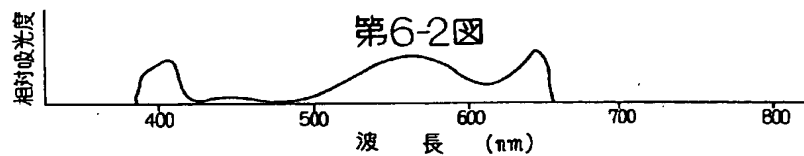
第5-9図



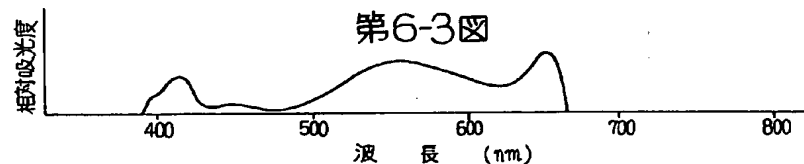
第6-1図



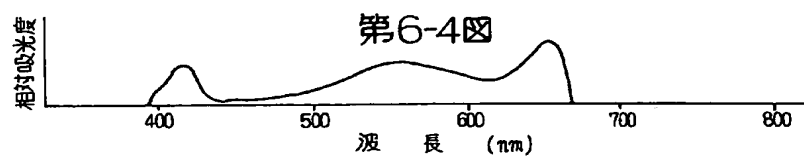
第6-2図



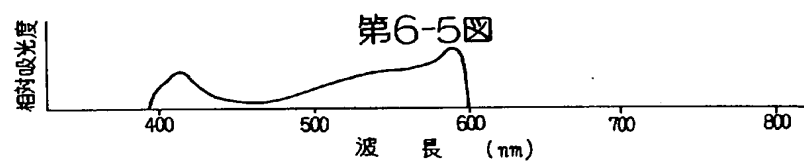
第6-3図



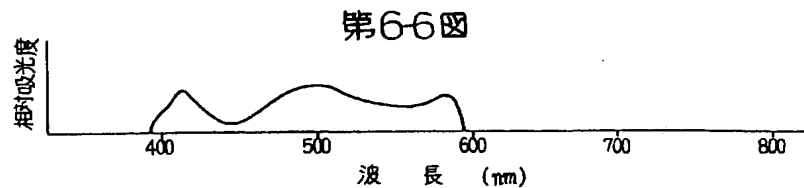
第6-4図



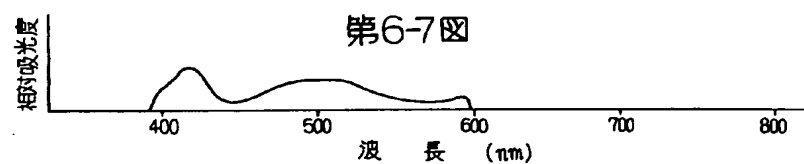
第6-5図



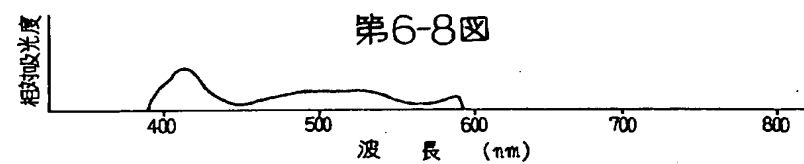
第6-6図



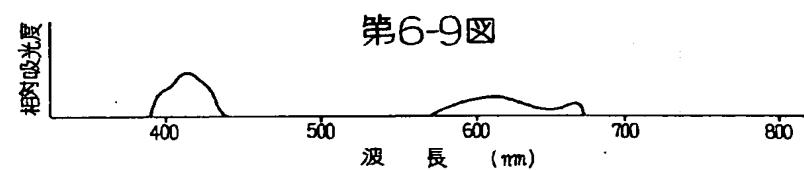
第6-7図



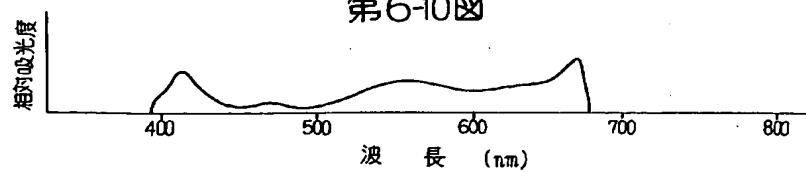
第6-8図



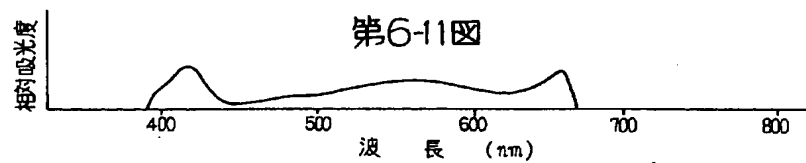
第6-9図



第6-10図



第6-11図



第6-12図

